

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 79103762.5

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 29 D 7/22**

②② Anmeldetag: 03.10.79

③① Priorität: 05.10.78 JP 123013/78

⑦① Anmelder: **TORAY INDUSTRIES, INC.**, 2, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku, Tokyo 103 (JP)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.05.80  
Patentblatt 80/10

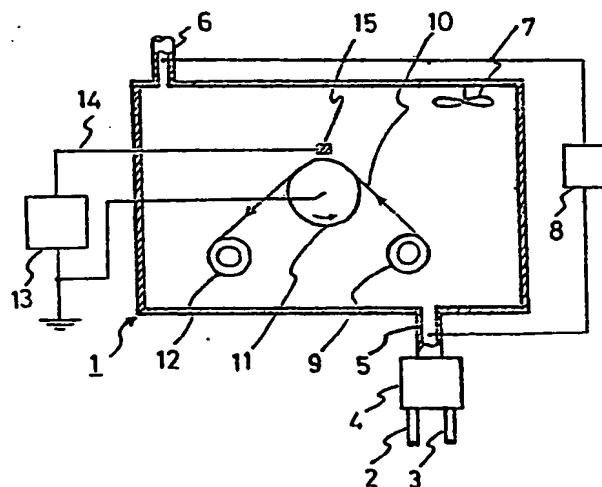
⑦② Erfinder: **Deguchi, Yukichi**, 2-13-1 Sonoyama, Otsu-shi, Shiga-ken (JP)  
Erfinder: **Yamagishi, Hideki**, 2-10 Sonoyama, Otsu-shi, Shiga-ken (JP)  
Erfinder: **Kirimura, Shun-ichiro**, 2-4-22 Beppo, Otsu-shi, Shiga-ken (JP)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT LU NL**

⑦④ Vertreter: **Wettlauffer, Willy, Dr. et al**, Kalle Niederlassung der Hoechst AG Rheingaustrasse 190 Postfach 3540, D-6200 Wiesbaden 1 (DE)

⑤④ Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Kunststoffen und nach diesem Verfahren hergestellte Folie.

⑤⑦ Oberflächenmodifizierung von Kunststoffen, insbesondere in Folienform, um ihnen ein hohes Haftvermögen z. B. gegenüber Beschichtungen, Druckfarben oder aufgedampften Metallen und eine gute Gleiteigenschaft zu verleihen. Das Verfahren besteht darin, daß man die Kunststoffe einer Koronabehandlung in einer Gasatmosphäre unterwirft, die aus Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) gebildet wird, wobei das Volumenverhältnis von N<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> bei 99.5:0.5 bis 50:50 liegt und der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches höchstens 0.1 Volumenprozent beträgt.



**EP 0 010 632 A1**

TORAY INDUSTRIES, INC.

Hoe 78/K 093

**BEZEICHNUNG GEÄNDERT**  
siehe Titelseite24. September 1979  
WLJ-Dr.Kn-df

## Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Kunststoffen

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von geformten Kunststoffen, insbesondere Kunststofffolien.

5

Für viele Anwendungszwecke werden Kunststofffolien vor ihrer endgültigen Verwendung durch Beschichten, Bedrucken, Metallisieren oder Kaschieren bearbeitet. Die meisten Kunststoffe besitzen jedoch ein so schlechtes Haftvermögen, daß eine Behandlung zur Verbesserung ihres Haftvermögens unumgänglich ist. Zum Beispiel ist es wünschenswert, daß Kunststofffolien für Verpackungszwecke mit Druckfarben vom Cellulosenitrattyp (sogenannte Zellglasfarben) bedruckt werden können, die den Vorteil des schnellen Druckens ohne zurückbleibendes Lösungsmittel aufweisen. Das Haftvermögen der meisten Kunststofffolien ist jedoch ungenügend für diese Art von Druckfarben.

Deshalb sind schon Methoden verschiedener Art, wie eine Entladungsbehandlung, chemische Behandlung und Flammbehandlung, vorgeschlagen worden, um das Haftvermögen der Kunststoffe durch Aktivierung ihrer Oberflächen zu verbessern. Vor allem ist es bekannt, daß eine Koronabehandlung in einer weitgehend sauerstofffreien, stickstoffhaltigen Atmosphäre (im weiteren als "NCD-Behandlung" bezeichnet) das Haftvermögen hervorragend verbessert, und das Verfahren ist einfach und sehr rationell durchzuführen. Diese NCD-Behandlung ist besonders wirksam zur Verbesserung des Haftvermögens für Bindemittel vom Cellulosenitrattyp, und die meisten Arten Kunststofffolien, wie z.B. solche aus Polypropylen und Polyester, lassen sich nach der NCD-Behandlung unter Verwendung der Zellglasdruckfarben bedrucken. Unter diesem Gesichtspunkt

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 2 -

stellt die NCD-Behandlung ein sehr wirksames und rationelles Oberflächenbehandlungsverfahren dar.

5 Die Anwendung der NCD-Behandlung ist jedoch wegen der folgenden Mängel eingeschränkt. Eine nach dem NCD-Verfahren behandelte Kunststoffoberfläche neigt dazu, sich durch Reibung an einem elektrisch geerdeten Metall aufzuladen. Aus diesem Grund be-  
sitzen Kunststoffe einen außerordentlich hohen scheinbaren Reibungsbeiwert an einer elektrisch geerdeten Metalloberfläche.

10 Diese Eigenschaft führt nicht nur zu Störungen durch Faltenbildung und Kratzer, die durch schlechte Gleitung zwischen den Folien und den metallischen Umlenkrollen auf der Folienherstellungs- oder Verarbeitungsstraße hervorgerufen werden,  
15 sondern bringt bei der Verarbeitung häufig durch die Reibung zwischen den Folien und den metallischen Teilen auch ein Zufuhrproblem mit sich, wie z.B. im Fall von Verpackungsautomaten.

20 Diese Störungen werden zwar durch Zusatz von Antistatika zu den Kunststoffen verringert, jedoch sind die Mängel zum Teil solcher Art, daß es für gewisse Kunststofftypen keine zufriedenstellenden Antistatika gibt und das Haftvermögen der Kunststoffoberflächen wegen des Durchdringens unzu-  
reichender Antistatika verschlechtert wird. Insbesondere  
25 bei Metallaufdampfverfahren führt der Zusatz von Antistatika zu schwerwiegenden Haftungsproblemen.

30 Die dieser Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung zu schaffen, welches die oben erwähnten Nachteile nicht besitzt und eine der

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 3 -

NCD-Behandlung überlegene Wirksamkeit bei der Verbesserung des Haftvermögens aufweist.

5 Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch ein  
Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Kunststoffen mittels  
einer Koronaentladung, dessen kennzeichnendes Merkmal darin be-  
steht, daß man die Koronaentladung in einer Gasatmosphäre durch-  
führt, die durch ein Gasgemisch aus Stickstoff ( $N_2$ ) und Kohlen-  
dioxid ( $CO_2$ ) gebildet wird, wobei das Volumenverhältnis von  
10  $N_2 : CO_2$  bei 95.5 : 0.5 bis 50 : 50 liegt und der Sauerstoff-  
gehalt des Gasgemisches höchstens 0.1 Volumenprozent beträgt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Kunst-  
stoffe besitzen die folgenden Vorteile:

- 15 (1) Sie weisen nur eine sehr geringfügige Änderung in den  
mechanischen bzw. optischen Eigenschaften auf, da die  
durch die Behandlung modifizierte Oberflächenschicht  
äußerst dünn ist (üblicherweise 20 nm oder weniger).
- 20 (2) Sie zeigen ausgezeichnetes Haftvermögen für verschiedene  
Arten Druckfarben, einschließlich Zellglasdruckfarben.
- (3) Sie weisen gute Gleitung an elektrisch geerdetem Metall  
auf, da keine statische Aufladung durch Reibung mit solchen  
Metallen erfolgt.

25 Zudem ist es äußerst überraschend, daß sie der NCD-Behandlung  
eindrucksvoll überlegene Eigenschaften aufweisen, nämlich:

- (4) Sie besitzen ausgezeichnetes Haftvermögen für aufgedampft  
Metall.
- 30 (5) Sie lassen sich nicht nur mit gewöhnlichen Lösungsmitteldruck-  
farben, sondern wegen ihrer stark hydrophilen Oberflächen auch

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 4 -

mit wasserlöslichen Druckfarben bedrucken.

Die Auswahl an Kunststoffen, die dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen werden können, ist praktisch unbegrenzt. Das Verfahren  
5 weist bei Kunststoffen aus einem weiten Bereich, von unpolaren Polyolefinen bis zu stark polaren Polyamiden, eine äußerst hohe Wirksamkeit auf.

Als repräsentative Kunststoffe seien Polyäthylen, Polypropylen, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyamid  
10 und dergleichen genannt.

Obwohl die Gestalt der Objekte für dieses Verfahren keiner Begrenzung unterliegt, ist es am besten auf Folien oder Filme anwendbar. Beim  
15 Einsatz bei Filmen ist das Verfahren auf Filme in jeglichem Orientierungszustand, wie uniaxial orientierten Film, biaxial orientiertem Film und dergleichen, anwendbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich noch wirksamer durchführen, wenn man es in das Filmherstellungsverfahren eingliedert.  
20

Unter der in dieser Erfindung beschriebenen Koronaentladungsbehandlung versteht man ein Oberflächenbehandlungsverfahren, wobei das Behandlungsobjekt einer Korona unterworfen wird, welche durch Anlegen  
25 einer Hochspannung zwischen einem Elektrodenpaar in der Gasatmosphäre unter einem Druck von etwa 100 Torr bis etwa 3 Atmosphären erzeugt wird.

Im Fall der Behandlung eines Filmes ist eine der Elektroden des Paares zweckmäßig eine Metallwalze, und der Film wird auf der ihn  
30 führenden Walze behandelt. Im Fall eines dünnen Filmes ist ferner

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 5 -

die Oberfläche dieser Walzenelektrode zweckmäßig mit einem Dielektrikum beschichtet.

5 Für die andere Seite des Elektrodenpaares ist jegliche Gestalt, wie Nadel-, Stangen-, Draht- bzw. Blattelektrode einsetzbar.

Für die zwischen einem Elektrodenpaar anzulegende Spannung kann man Gleichstrom oder einen Wechselstrom beliebiger Wellenform bzw. einen Wechselstrom mit einer beliebigen, einem Gleichstrom  
10 überlagerten Wellenform anwenden. Sinuswellen, Dreieckswellen, Rechteckswellen, Sägezahnwellen oder Impulswellen mit einer Wellenamplitude von 2 kV bis 30 kV (Erde bis Peak) und einer Frequenz von 50 Hz bis 500 kHz sind im Hinblick auf die Wirksamkeit der Behandlung besonders geeignet.

15 Zweckmäßig liegt die einem Elektrodenpaar zuzuführende elektrische Energie im allgemeinen im Bereich von 500 Joule bis 30 000 Joule pro m<sup>2</sup> Objektfläche, doch hängt der Wert vom Objekt und seinen erforderlichen Eigenschaften ab. Eine niedrigere als die oben be-  
20 zeichnete Energiezufuhr ergibt eine kaum wirksame Behandlung, und eine höhere vermindert das Haftvermögen, da ein Abbau der durch diese Behandlung modifizierten Oberflächenschicht eintritt.

25 Die Koronaentladungsbehandlung wird gemäß dieser Erfindung in einer aus Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Kohlendioxyd (CO<sub>2</sub>) bestehenden Mischgasatmosphäre durchgeführt. Das Volumenmischungsverhältnis N<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> soll im Bereich von 99,5 : 0,5 bis 50 : 50 liegen. Im Hinblick auf die Wirksamkeit der Behandlung liegt dieses Verhältnis  
30 vorzugsweise im Bereich von 99,2 : 0,8 bis 80 : 20. Ein niedrigerer

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 6 -

als der oben bezeichnete Volumenanteil an  $\text{CO}_2$  führt zu den Nachteilen der sogenannten NCD-Behandlung, und ein höherer ergibt einen Abfall in der Einwirkung auf das Haftvermögen für Zellglasdruckfarben, was ja einen der Vorteile dieser Erfindung darstellt.

5

Die Sauerstoffkonzentration in der erfindungsgemäßen Behandlungsatmosphäre muß unter 0.1 Vol.-% liegen. Eine Konzentration unter 0.05 Vol.-% ist im Hinblick auf das Fortdauern der dem Objekt durch die Behandlung verliehenen Eigenschaften vorzuziehen. Eine  
10 höhere Sauerstoffkonzentration als 0.1 Vol.-% führt nur zu einer sehr geringfügigen Verbesserung des Haftvermögens, da die durch die Koronaentladung erzeugten Sauerstoffradikale schnell und vorzugsweise auf der Objektoberfläche reagieren und deshalb ein schneller Abbau der Oberflächenschicht eintritt. Kleine  
15 Mengen an von Sauerstoff verschiedenen Gasen, beispielsweise Kohlenmonoxyd oder Gasen wie Argon und Wasserstoff, sind zulässig, solange sich die Ergebnisse gemäß der vorliegenden Erfindung nicht verschlechtern.

20 Nachstehend wird als Beispiel eine in der Figur dargestellte Vorrichtung für das erfindungsgemäße Verfahren erläutert.

Die Kammer 1 in der Figur dient dazu, das Eindringen von Luft zu verhindern. Stickstoff aus dem Einlass 2 und Kohlendioxyd aus  
25 dem Einlass 3 werden gemessen und durch den Mischer 4 im jeweiligen Verhältnis vermischt. Das Gemisch wird durch den Gaseinlass 5 gefördert und durch den Gasauslass 6 abgezogen. Der eingebaute Propeller 7 dient der Vereinheitlichung der Zusammensetzung der Kammeratmosphäre. Die Mischgaszufuhr muß so dosiert werden, daß  
30 die durch den Sauerstoffanalysator 8 gemessene Restsauerstoff-

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 7 -

konzentration unter 0.1 Vol.-% bleibt.

Der von der Abwickelrolle 9 abgezogene Film 10 wird auf der Behandlungswalze (Walzenelektrode) 11 der erfindungsgemäßen Behandlung unterworfen und auf der Aufnahmerolle 12 aufgewickelt. Die Behandlungswalze 11 ist elektrisch geerdet, und ihre Oberfläche ist mit einem Dielektrikum beschichtet. Die durch den Generator 13 erzeugte und geregelte Spannung wird über das Hochspannungskabel 14 an die Gegenelektrode 15 angelegt. Die Koronaentladung wird im Zwischenraum zwischen der Gegenelektrode und der Filmoberfläche auf der Behandlungswalze erzeugt.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand einiger Filmauswertungsmethoden und einiger Beispiele näher erläutert.

15

#### Beurteilung der Bedruckbarkeit

Eine Zellglasdruckfarbe ("CC-ST"-weiss der Toyo Ink Co.) wird mittels Rollrakeln oder Tiefdruckauftragswalzen so auf die Filmoberfläche gedruckt, daß sich eine Druckschicht einer Stärke von  $3 \text{ g/m}^2$  bildet. Der so bedruckte Film wird 1 Min. bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet.

Nach 24 Std. Alterung bei Raumtemperatur und -feuchte wird eine Abblätterungsprüfung mit Klebestreifen auf Zellglasbasis ("Cello-tape" der Nichiban Co.) durchgeführt.

Die Beurteilungsstufen sind wie folgt:

30     5 : Keine Abblätterung der gedruckten Farbschicht;  
          ausgezeichnete Haftung.



TORAY INDUSTRIES, INC.

- 8 -

- 4 : Über 90% der Farbschichtfläche bleibt zurück;  
gute Haftung.
- 5 3 : 75% bis 90% der Farbschichtfläche bleibt zurück;  
ziemlich gute Haftung.
- 2 : 50% bis 75% der Farbschichtfläche bleibt zurück;  
mangelnde Haftung.
- 10 1 : Unter 50% der Farbschichtfläche bleibt zurück;  
schlechte Haftung.

#### Messung der kritischen Oberflächenbenetzungsspannung $\gamma_c$

- 15 Diese wird nach einer auf JIS K-6768 beruhenden Methode gemessen. Drei Standardlösungen, die unten angeführt sind und jeweils dem Maß der Benetzungsspannung entsprechen, werden nacheinander angewandt.

- 20  $30 \text{ dyn/cm} \leq \gamma_c \leq 56$  : JIS K-6768-Standardlösung  
 $56 \text{ dyn/cm} < \gamma_c \leq 72$  : wäßrige Ammoniaklösung  
 $72 \text{ dyn/cm} < \gamma_c \leq 86$  : wäßrige Natronlauge

- 25 Beurteilung der Haftung an aufgedampftem Aluminium (Metallisierbarkeit)

- 30 Unter Verwendung eines Vakuummetallisators vom Glasglockentyp (Modell EBH-6 der Nippon Vacuum Technique Co.) wird Aluminium bei einem Druck von etwa  $1 \times 10^{-5}$  Torr so auf die Filmoberfläche aufgedampft, daß sich eine metallische Schicht in einer

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 9 -

Stärke von etwa 60 nm bildet.

Anschließend wird die Abblätterungsprüfung mittels Klebstreifen auf Zellglasbasis durchgeführt. Die Beurteilungsstufen sind die-  
5 selben wie bei der Bedruckbarkeit beschrieben.

Messung der Gleitfähigkeit eines Films auf geerdeter metallischer  
Oberfläche

---

10 Die dynamische Reibungskraft eines Films gegen Aluminiumblech wird mittels eines Gleitungsprüfers (Slip Tester der Toyo Tester Ind.Co.) gemessen.

15 Diese dynamische Reibungskraft ist im allgemeinen während der Reibungsbewegung konstant. Bei einem durch Reibung gegen eine metallische Oberfläche leicht aufladbaren Film, wie einem NCD-behandelten Film, zeigt diese dynamische Reibungskraft jedoch einen Anstieg mit der Reibungsbewegung. Auf der Filmoberfläche wird nämlich durch die Reibung eine elektrische Ladung erzeugt, und der Film wird durch die  
20 von dieser elektrischen Ladung herrührenden Coulomb-Kraft gegen das Aluminiumblech gedrückt. Dies führt zu einem Anstieg des "scheinbaren dynamischen Reibungsbeiwertes", der als der Quotient aus Reibungskraft und Gewichtsbetrag definiert ist.

25 Der "Reibungsbeiwert gegen Metall"  $\mu$  ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\mu_{\text{met}} = F(150)/W$$

30 worin  $F(150)$  die Reibungskraft an dem Punkt, wo das Aluminiumblech des Gleitungsprüfers eine Strecke von 150mm durchlaufen hat,

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 10 -

und  $W$  den Betrag des statischen Gewichts bedeuten.

Die Meßbedingungen sind wie folgt:

5      Bewegungsgeschwindigkeit des Aluminiumblechs :      600 mm/Min.  
          Betrag des statischen Gewichts (W) :      500 g.

### Beispiel 1

10 Als zu behandelnder Film wird ein nach der üblichen Spannrahmen-  
methode erzeugter, isotaktischer Polypropylenfilm ("Torayfan"  
BO T2500 der Toray Ind.Inc.) eingesetzt.

Zum Vergleich mit der erfindungsgemäßen Behandlung wurde eine NCD-Behandlung und Koronabehandlung in einer Luftatmosphäre durchgeführt (im weiteren als "ACD-Behandlung" bezeichnet).

A. Erfindungsgemäße Behandlung:

Diese wurde unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

20      Apparatur : wie in Fig. 1 abgebildet

Gaszusammensetzung in der	-		
Kammer	:	Stickstoff	90 Vol.-%
		Kohlendioxyd	10 Vol.-%
		Restsauerstoff	0.01 Vol.-%
		rel.Feuchte	unter 0.03 %

25 Zwischenraum zwischen der  
Gegenelektrode und der  
Filmoberfläche : 1,0 mm

Filmlaufgeschwindigkeit : 100 m/Min.

30 Generator : Modell HF-401 der Kasuga Electric Co.  
(Höchstleistung 4 kW, Frequenz 110 kHz,  
Sinuswelle)

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 11 -

Zugeführte elektrische  
Energie : 3 600 Joule/m<sup>2</sup>

## B. NCD-Behandlung:

- 5 Diese wurde mit Ausnahme der Gaszusammensetzung in der Kammer unter den gleichen Bedingungen wie in A ausgeführt. Die Gaszusammensetzung ist wie folgt:

Gas : Reinstickstoff  
10 Restsauerstoffgehalt : 0.01 Vol.-%  
rel.Feuchte : unter 0.03 %

## C. Koronabehandlung in einer Luftatmosphäre (ACD-Behandlung):

- 15 Die Bedingungen sind wie folgt:

Apparatur : Mehrzweckoberflächenbehandlungsapparat  
Modell FE-X2 der Toray Ind.Inc.  
Gestalt der Elektrode : Stange  
20 Zwischenraum : 1,0 mm  
Filmlaufgeschwindigkeit : 100 m/Min.  
Generator : Modell HF-401 der Kasuga Electric Co.  
Zugeführte elektrische  
25 Energie : 3 600 Joule/m<sup>2</sup>

Die Ergebnisse der Beurteilung des so erhaltenen Films sind in  
Tabelle 1 angegeben.

30

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 12 -

Sowohl die Bedruckbarkeit als auch die Metallisierbarkeit des ACD-behandelten Films sind schlecht.

Der NCD-behandelte Film weist zwar ausgezeichnete Bedruckbarkeit und Metallisierbarkeit auf, doch ist seine Gleitfähigkeit auf geerdetem Metall schlecht.

Dagegen besitzt der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Film ausgezeichnete Gleitfähigkeit auf geerdetem Metall sowie Bedruckbarkeit und Metallisierbarkeit. Dieses Verfahren zeigt keinen der der NCD-Behandlung innewohnenden Mängel und verleiht zudem der Filmoberfläche eine außerordentlich hohe kritische Oberflächenbenetzungsspannung.

15

#### Beispiel 2

Als zu behandelnder Film wurde derselbe Polypropylenfilm wie in Beispiel 1 verwendet.

Erfindungsgemäße Oberflächenbehandlungen wurden in den in Tabelle 2 angegebenen Atmosphären durchgeführt. (Die übrigen Bedingungen sind wie in Beispiel 1 A.)

Die Ergebnisse der Beurteilung der so erhaltenen Filme sind in Tabelle 2 angeführt.

25

#### Beispiel 3

Als zu behandelnder Film wurde derselbe Polypropylenfilm wie in Beispiel 1 verwendet.

Erfindungsgemäße Oberflächenbehandlungen werden in Atmosphären mit dem in Tabelle 3 angegebenen Sauerstoffgehalt durchgeführt. (Die übrigen Bedingungen sind wie in Beispiel 1 A.)

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 13 -

Zum Vergleich erfolgt eine ähnliche Behandlung in einer Atmosphäre mit höherem Sauerstoffgehalt.

Die Ergebnisse der Beurteilung des so erhaltenen Films sind in Tabelle 3 anegführt.

5

10

15

20

25

30

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 14 -

5  
10  
15  
20  
25  
30

TABELLE 1

Filmbezeichnung	Behandlung	Bedruckbarkeit	Metallisierbarkeit	Krit. Oberflächen- netzungs- spannung (dyn/cm)	Reibungs- wert gegen Metall <i>μ met</i>
A - 1	erfindungs- gem. Verfahren	5	5	70	0.52
B	NCD-Behandlung	5	4	48	3,1
C	ACD-Behandlung	1	3	41	0.54

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 15 -

TABELLE 2

Filmbezeichnung	Mischungsverhältnis im zugeführten Gas $N_2 : CO_2$ (Volumenverhältn.)	Bedruckbarkeit	Metallisierbarkeit	Krit.Oberflächenbenetzungsspannung (dyn/cm)	$\mu$ met
A - 2	99,2 : 0,8	5	5	56	0.70
A - 3	97 : 3	5	5	68	0.52
A - 4	80 : 20	5	5	72	0.51
A - 5	55 : 45	4 ~ 5	5	72	0.52



TORAY INDUSTRIES, INC.

- 16 -

TABELLE 3

5	Filmbe- zeichnung	Restsauer- stoffgehalt (Vol. %)	Bedruck- barkeit (1) <sup>a)</sup>	Bedruck- barkeit (2) <sup>b)</sup>	Bemerkungen
	A - 6	0.005	5	5	erfindungs- gem. Verfah- ren
10	A - 7	0.02	5	5	"
	A - 8	0.05	5	5	"
	A - 9	0.10	5	4 ~ 5	"
15	D - 1	0.30	3	1	Vergleich

a) sofort nach der Behandlung beurteilt

b) nach 6 Monaten Alterung beurteilt

20

Beispiel 4

Die fünf unten beschriebenen Filmtypen wurden eingesetzt.

25

a) Biaxial gereckter Polyesterfilm (Polyäthylenterephthalat,  
12  $\mu$ m stark) ("Lumirror" PlI der Toray Ind.Inc.)b) Biaxial gereckter Polyamid-Film, 20  $\mu$ m stark ("Emblem" der  
Unichica Ind.Co.)c) Ungereckter Äthylen/Propylenmischpolymerfilm, 24  $\mu$ m stark  
("Torayfan" NO der Toray Ind.Inc.)

30

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 17 -

d) Biaxial gereckter, mit Polyvinylidenchlorid beschichteter  
Polypropylenfilm, 25  $\mu$ m stark ("Torayfan" G145 der Toray Ind. Inc.)

e) Ungereckter Polyäthylenfilm, 30  $\mu$ m stark  
(Dieser wurde nach der T-Düsenmethode aus "Sumikasen"-L705 der  
Sumitomo Chemical Co. hergestellt).

Die so erhaltenen Filme wurden jeweils der erfindungsgemäßen Behandlung auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 unterzogen.

Die Ergebnisse der Beurteilung der so erhaltenen Filme sind in  
Tabelle 4 angegeben.

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 18 -

TABELLE 4

5	Filmbe- zeichnung	Behandelter Film	Bedruck- barkeit	Krit.Ober- flächenbe- netzungs- spannung (dyn/cm)	/u met
	a	Polyesterfilm	5	75	0.49
10	b	Polyamidfilm	5	72	0.52
	c	Äthylen/Pro- pylenmischpo- lymerfilm	5	70	0.51
15	d	mit Polyviny- lidenchlorid beschichteter Film *	5	86 oder höher	0.54
20	e	Polyäthylen- film	5	73	0.55

\* die beschichtete Seite wurde behandelt.

25 Positionsliste der Teile der in der Figur abgebildeten Appara-  
tur:

1. Aufbau zur Verhinderung des Einmischens von Luft (Kammer)
2. Stickstoffeinlass
- 30 3. Kohlendioxydeinlass

TORAY INDUSTRIES, INC.

- 19 -

- 4. Mischer
- 5. Gaseinlass
- 6. Gasauslass
- 5 7. Propeller
- 8. Sauerstoffanalysator
- 9. Abwickelrolle
- 10. zu behandelnder Film
- 10 11. Behandlungswalze (Walzenelektrode)-
- 12. Aufnahmerolle
- 13. Generator
- 15 14. Hochspannungskabel
- 15 15. Gegenelektrode

20

25

30

TORAY INDUSTRIES, INC.

Hoe 78/K 093

- 20 -

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Kunststoffen mittels einer Koronaentladung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Korona-  
5 entladung in einer Gasatmosphäre durchführt, die durch ein Gasgemisch aus Stickstoff ( $N_2$ ) und Kohlendioxyd ( $CO_2$ ) gebildet wird, wobei das Volumenverhältnis von  $N_2$  :  $CO_2$  bei 95.5 : 0.5 bis 50 : 50 liegt und der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches höchstens 0.1 Volumen-  
10 prozent beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis  $N_2$  :  $CO_2$  bei 99.2 : 0.8 bis 80 : 20 liegt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch ge-  
15 kennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt unter 0.05 Volumenprozent liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch ge-  
20 kennzeichnet, daß man mit einer Spannung zwischen 2 kV und 30 kV arbeitet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man mit einer Frequenz zwischen 50 Hz und  
25 500 kHz arbeitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man mit einer Energie zwischen 500 Joule und  
30 000 Joule per  $m^2$  Objektfläche arbeitet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch ge-

TORAY INDUSTRIES, INC.

Hoe 78/K 093

- 21 -

kennzeichnet, daß man Filme oberflächenbehandelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man gestreckte Filme behandelt.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man beschichtete Filme behandelt.

10. Polymerfilm hergestellt nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Reibungsbeiwert gegen Metall ( $\mu$  met) von  $< 1.0$  und eine kritische Oberflächenbenetzungsspannung von  $> 0.5$  dyn/cm aufweist.

11. Film nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polyolefin, Copolymeren hiervon, Polyester, Polyamid, Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid besteht.

20

25

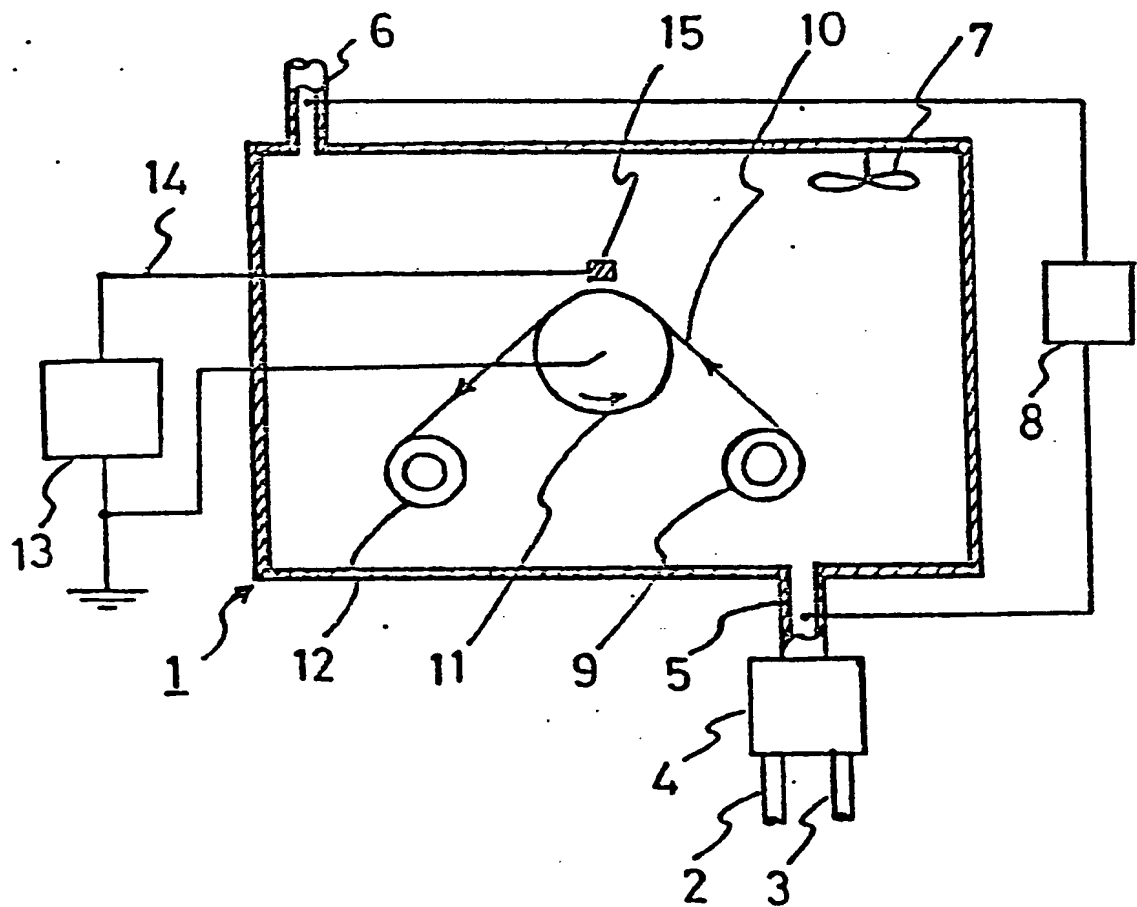
30

12

0010632

TORAY INDUSTRIES, INC.  
Hoe 78/K 093

1/1



BEST AVAILABLE COPY



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0010632  
Nummer der Anmeldung

EP 79 103 762.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - B2 - 1 769 872</u> (HOECHST AG) - * Ansprüche 1 und 2 *		B 29 D 7/22
A	<u>DE - B - 1 769 534</u> (KALLE AG) * Ansprüche 1 und 2 *		
A	<u>US - A - 3 296 011</u> (R.T. McBRIDE et al.) * Spalte 2, Zeilen 18 bis 50; Fig. *		
A	<u>US - A - 3 284 331</u> (R.T. McBRIDE et al.) * Spalte 4, Zeilen 17 bis 34; Fig. *		
A	<u>US - A - 3 275 540</u> (R.T. McBRIDE) * Spalte 2, Zeilen 36 bis 41; Fig. *		
A	<u>US - A - 3 274 089</u> (L.E. WOLINSKI) * Spalte 2, Zeilen 30 bis 36; Spalte 7, Zeilen 22 bis 55; Fig. *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			B 29 D 7/00 B 41 M 1/00 C 08 J 7/00 H 01 T 19/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 31-01-1980	Prüfer BRUCK

EPA form 1503.1 06.78